Kugelwachstums-Versuche an KCl-Einkristallen bei verschiedenen Übersättigungen in reinen wässerigen Lösungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
WERNER SCHUZ
aus Calw

1963

7435

Kugelwachstums-Versuche an KCl-Einkristallen bei verschiedenen Übersättigungen in reinen wässerigen Lösungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
WERNER SCHÜZ
aus Calw

1963

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 1963

Dekan: Prof. Dr. K. G. Grell
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. v. Engelhardt
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Möllenstedt

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Inhaltsverzeichnis

1) Einleitung und Problemstellung ... 2

2) Apparatur und Material ... 7

21) Thermostat und Wachstumsgefäß ... 7

22) Material ...10

3) Untersuchungen ...11

31) Die Löslichkeit des KCl in Wasser ...11

32) Erzeugung und Messung der Übersättigung ...12

33) Versuchsablauf und Vermessung der Kristalle ...13

4) Ergebnisse ...17

41) Vorversuche ...17

42) Allgemeine Übersicht der morphologischen Ergebnisse beim KCl-Kugelwachstum ...17

421) Die Entwicklungsstadien wachsender KCl-Kugeln ...17

422) Die Feinausbildung der Flächen ...19

43) Beschreibung von Einzelversuchen ...23

431) Morphologische Entwicklung des Kristallpaares A1 und B1 ...25

432) Die Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Übersättigung ...26

5) Diskussion ...32

51) Vergleich der Kugelwachstumsversuche von NaCl und KCl ...32

511) Morphologie ...32

512) Habitusumkehr bei hoher Übersättigung ...34

52) Deutung der Habitusumkehr bei hoher Übersättigung...35

521) Die Trachtänderung bei R. KERN ...35

522) Übersättigungsbedingte Wachstumsmechanismen auf Flächen mit verschiedenem Relief, die zur Habitusumkehr beim KCl-Kugelwachstum führen ...36

53) Vergröberungsgrad und Terrassenwachstum ...38

6) Zusammenfassung ...41

Literaturverzeichnis ...44

1) Einleitung und Problemstellung

Die Verschiebung der Kristallflächen parallel zu sich selbst ist ein Charakteristikum des Kristallwachstums. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung ($=V_{hkl}$) ist in den einzelnen kristallographischen Richtungen verschieden. Diese Wachstumsanisotropie wird experimentell durch Vorgabe einer äusserlich isotropen Ausgangsform, einer Kristallkugel, besonders deutlich: Jede Netzebene im Kristallgitter ist zunächst gleich begünstigt.

Derartige Kugelwachstumsversuche wurden seit D.N. ARTEMIEW (1911), vor allem von K.SPANGENBERG und seinen Schülern durchgeführt; sie ergaben im wesentlichen:

1.) An einer wachsenden Kristallkugel entstehen nur solche Flächen, die im Gitter Netzebenen mit dichter Besetzung entsprechen. Das sind also Flächen mit n i e d e r e n M I L L E R' schen Indizes (hkl), von denen aber nicht alle denkbaren in den Experimenten realisiert werden. Hierbei ist die auftretende Tracht, d.h. die Gesamtheit der Flächen (hkl), nicht nur vom Gittertyp, sondern überraschenderweise auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Solche substanzspezifischen Wachstumsunterschiede zwischen isotypen Kristallen sollten u.a. in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

Eine allgemein anwendbare Erklärung für dieses Auswahlprinzip der Flächenpole gibt W. v. ENGELHARDT (1960). Danach verändert sich die spezifische freie Grenzflächenenergie stetig in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung. Es können nun am Kristall nur solche Flächenpole auftreten, deren Flächennormalen den Extremalbedingungen dieser stetigen Richtungsfunktion der Grenzflächenenergie (= "γ-Fläche") entsprechen. Auch gelang es W. v. ENGELHARDT (l.c.) zusammen mit P.J.SELL diese Vorstellung experimentell zu bestätigen. Außerdem liefert diese Arbeit die Grundlage für Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung. So könnten

bei Änderung des Chemismus von Kristallen d e s s e l - b e n Gittertyps quantitative Änderungen der Richtungsfunktion der Grenzflächenenergie zu einem qualitativen Umschlag der Lage der Extremalbedingungen, und somit zum Verschwinden der einen oder zur Neuentstehung der anderen Flächenpole auf der Kugel führen.

2.) Die auftretenden Flächen unterscheiden sich durch ihre V e r s c h i e b u n g s g e s c h w i n d i g k e i - t e n , wobei von geometrischen Besonderheiten der Ausgangsform abgesehen, gerade diejenige Fläche in der Endform vorherrscht, deren Verschiebungsgeschwindigkeit am kleinsten ist.

3.) Das R e l i e f , d.h. die Gesamtheit der sichtbaren Abweichung von der exakten Flächenneigung (hkl), unterscheidet sich bei den einzelnen Flächen ebenfalls. In der vorliegenden Arbeit soll auch der Einfluß des Reliefs auf die Verschiebungsgeschwindigkeit besonders hervorgehoben werden.

4.) Neben diesen Charakteristika der betreffenden Kristallart können die s p e z i e l l e n W a c h s t u m s - b e d i n g u n g e n einen beträchtlichen Einfluß auf die Verschiebungsgeschwindigkeit und somit auf die Entwicklung der Kristallform haben. Das sind

a) Bau und Form des Ausgangskristalls
b) das Wachstumsmilieu.

Zu den inneren Faktoren (a) gehören vor allem der Grad des Realbaus sowie Tracht, Habitus und Größe der Ausgangsform.

Zu den äusseren Faktoren (b) gehören die Lage des Kristalls im Wachstumsraum sowie Bau und Form der Nachbarkristalle und die Homogenität der Lösung; ferner vor allem die Übersättigung, die Temperatur und die Konzentration der Lösungsgenossen, besonders von solchen, die adsorptionsfähig sind. Es ist also bei den Versuchen u.a. auf Keimfreiheit und Reinheit von Substanz und Lösung zu achten. Ferner ist bei der Diskussion der Ergebnisse stets zu berücksichtigen, daß aus wässeriger Lösung gezüchtet wurde.

Zur Theorie des Kristallwachstums brachte der molekularkinetische Ansatz von K. SPANGENBERG (1923/24) entscheidende Fortschritte. Seine qualitativen Vorstellungen von der Anlagerung der Ionen in Einzelschritten an den Kristall wurden durch die grundlegenden Berechnungen von W. KOSSEL (1928) und I.N. STRANSKI (1928) bestätigt und quantitativ erweitert. Beide berechneten unabhängig voneinander die Bindungsenergien für die verschiedenen Positionen von einfachen Kristallgittern und die daraus resultierende Anlagerungswahrscheinlichkeit für die betreffenden Positionen. Für das einfachste Ionengitter, das des NaCl-Typs, fanden sie die (100)-Fläche als vorherrschende Form. Zum gleichen Ergebnis am NaCl kommen P. HARTMAN & W.G. PERDOK (1955) mit der schon von P. NIGGLI postulierten Vorstellung, daß die Kristallform von den Ketten stärkster Bindung, die durch den Kristall ziehen, bestimmt wird.

Von den Salzen des NaCl-Gittertyps wurden Kugelwachstumsversuche aus wässerigen Lösungen bisher nur am NaCl selbst eingehend durchgeführt. Bei den folgenden angeführten Arbeiten von NEUHAUS, H. NITSCHMANN, G. NITSCHMANN und SPEIDEL ergab sich in Übereinstimmung mit der Theorie der Würfel als Endform in r e i n e n wässerigen NaCl-Lösungen. Die Experimente von A. NEUHAUS (1928) gewährten Einsicht in die Mannigfaltigkeit der wachstumsbestimmenden Faktoren, besonders von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. Er fand u.a., daß die Verschiebungsgeschwindigkeit der Würfelfläche (100) von NaCl-Kristallen innerhalb ein- und derselben Wachstumsgemeinschaft auch vom Habitus, also der relativen Größe der benachbarten Oktaederfläche (111) abhängt. Dies interpretiert W. v. ENGELHARDT (1958) als Wirkung von Tangentialströmen längs der Kristalloberfläche. H.NITSCHMANN (1938) untersuchte die Vizinalen in den Anfangsstadien des NaCl-Kugelwachstums. Er zeigte, daß die Vielzahl der monozentrischen Vizinalen als Baugesetz für die NaCl-Kugelwachstumsversuche und nicht als störungsbedingt aufgefasst werden

kann. G. NITSCHMANN & K. SPANGENBERG (1940) erforschten an diesen Vizinalen ihre qualitative Persistenz sowie die Abhängigkeit ihrer Größe und Neigung von der Übersättigung. Außerdem fanden sie einen unwirksamen Übersättigungsbereich für den reinen, vizinalen-freien Steinsalzwürfel. R. SPEIDEL (1961) zeigte in Kugelwachstumsversuchen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen, daß nicht nur die Tracht, sondern auch die Lamellendicke und -orientierung auf den Einzelflächen von organischen Lösungsgenossen analoger Strukturdimension und Ladungsverteilung beeinflusst werden können.

Nach diesen Versuchen am NaCl ergab sich die Frage, ob die anderen Salze dieses theoretisch sehr gut bearbeiteten Gittertyps analoge Erscheinungen zeigen würden. Zudem wurden im Tübinger Mineralogischen Institut von K. SPANGENBERG, W. v. ENGELHARDT, S. HAUSSÜHL, H. LEIBSSLE und H.P. HINRICHSEN (1956-61) in mehreren Arbeiten die elastischen, thermoelastischen, dielektrischen und piezooptischen Eigenschaften sowie die Schleiffestigkeit und das Benetzungsverhalten der isotypen Kristallreihe der Alkalihalogenide des NaCl-Typs untersucht. Es war demnach wünschenswert, einen Beitrag zum Wachstumsverhalten der isotypen Reihe zu liefern.

H. MORGENSTERN (1939) ließ ausser NaCl- auch KCl-, KBr- und KJ-Kristallkugeln aus wässeriger Lösung wachsen. Er fand überraschenderweise für KCl als Endform die Tendenz zum Oktaeder, für die drei anderen Salze des NaCl-Typs stellte er den Würfel als Endform fest. Dieser scheinbare Widerspruch zur Theorie gab Anlaß zur vorliegenden Arbeit und führte dabei zur Vermutung, daß es sich um den Einfluß der speziellen Wachstumsbedingungen gehandelt hat. In den folgenden Versuchen konnte nun gezeigt werden, daß es bei MORGENSTERN die relativ hohe Übersättigung gewesen sein muß, die am KCl das Oktaeder als Endform entstehen ließ.

Zum Beweis hierfür war notwendig, die jeweils gewählte Übersättigung hinreichend konstant zu halten, um ein deutliches

Bild zu gewinnen, wie die Verschiebungsgeschwindigkeit mit wachsender Übersättigung zunimmt. Darauf war bei den bisherigen Kugelwachstumsversuchen verzichtet worden.

Auch bei Versuchsanordnungen anderer Art als beim Kugelwachstum sind derartige Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der wirksamen Übersättigung bis jetzt wenig durchgeführt worden. Hiervon sei erwähnt:

Schon R. NACKEN (1917) hat die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Salolflächen in Abhängigkeit von der Unterkühlung der Schmelze gemessen. B. HONIGMANN & H. HEYER (1957) zeigten, daß das Wachstum von (110)-Flächen des Urotropins aus der Dampfphase für maximal gestörte Flächen eine lineare, für ungestörte Flächen dagegen eine quadratische Abhängigkeit von der Übersättigung aufweist.

Ein Vorzug der Kugelwachstumsversuche ist, bei makroskopischer Kristallgröße das Relief der Flächen untersuchen zu können. Hierzu war die Entwicklung einer zuverlässigen Wachstumsapparatur notwendig.

2) Apparatur und Material

21) Thermostat und Wachstumsgefäß

Der Konstruktion der Wachstumsapparatur wurden die Erfahrungen von A. NEUHAUS und H. NITSCHMANN zugrundegelegt. Die gemeinsam mit S. HAUSSÜHL weiter entwickelte Apparatur ist in Abb.1 und 2 dargestellt. Sie besteht aus folgender Schachtelung von Thermostaten:

a) ein äusserer Lufthermostat mit maximaler Temperaturschwankung von $\pm$ 0,5° C bei ca. 37° C.

b) ein in diesem befindlicher Wannenthermostat mit einer maximalen Temperatur-Schwankung von $\pm$ 0,004° C, die über Wochen hinweg erhalten werden konnte, bei ca. 45° C. Er enthielt 60 l Wasser und besaß durch dessen hohe Wärmekapazität eine große Trägheit gegenüber Temperaturschwankungen. Die Leistung der Tauchsieder wurde so bemessen, daß die Heizzeit und Abkühlungszeit etwa gleich waren (ca. 1/2 Minute). Auf diese Weise wurden Temperaturspitzen durch zu starke Heizstösse vermieden und eine ausreichende Temperatur-Konstanz ermöglicht.

c) Das Wachstumsgefäß, ein 2 l-Weckglas, tauchte mit seinem Deckel in das Wannenbad ein. Es diente zur weiteren Temperaturschwankungspufferung. Seine maximale Schwankung bei vorgegebener Regeltemperatur betrug $\pm$ 0,001° C. Beim hier verwendeten Beckmann-Thermometer entsprach ein Skalenteil einer Temperaturdifferenz von 1/500° C. Ein kapillarer Hakeffekt des Hg-Fadens trat nicht ein, da dessen Meniskus periodisch schwankte.

Das Wachstumsgefäß erwies sich als völlig dicht, wie zahlreiche Versuche mit angelösten Probekörpern zeigten. Beim Öffnen des Wachstumsgefässes zum Kristallwechsel entwich Wasserdampf, dem eine Abscheidung von 30 mg KCl (ca. 1/200 % Übersättigung) entsprach. Dies wurde bei der Übersättigungsberechnung berücksichtigt.

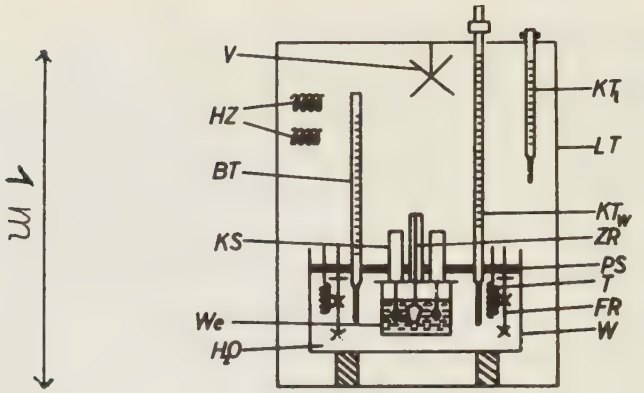


Abb. 1 Thermostaten-Schema

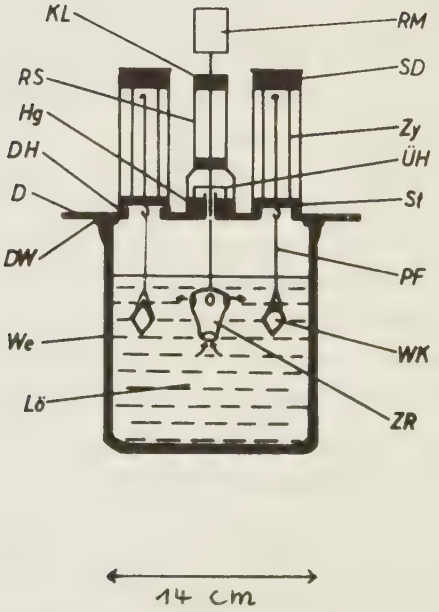


Abb. 2 Wachstumsgefäß-Schema

Abkürzungen:

BT = Beckmann-Thermometer

D = Deckel des W-Gef.

DH = Kristallschleusen - Dichtung aus Hochvakuumgummi

DW = Dichtung des Weckglases aus 3 Weckringen

FR = Flügelrührer

Hg = Quecksilberdichtung der Rührschleuse RS

H_2O= Wasserbadfüllung

HZ = Heizung des Luftthermostaten LT

KL = Kugellager

KS = Kristallschleusen

KT_1= Kontaktthermometer des Luftthermostaten (1 Skt.$\hat{=}$0,5°C)

KT_W= Kontaktthermometer des Wannenthermostaten (1 Skt.$\hat{=}$0,05°C)

LT = Luftthermostat aus Aluminium

Lö = Lösung, 1800 ml

PF = Perlonfaden

PS = Paraffinölschicht als Verdunstungsschutz

RM = Rührmotor, Fa.Heidolph, Schwabach bei Nürnberg

RS = Rührerschleuse

SD = Schraubdeckel zum Anpressen des Zylinders Zy auf den Stempel = St

T = 2 Tauchsieder

ÜH = Überfallhaube im Hg

V = Ventilator

W = Wanne aus Edelstahl mit Wasser gefüllt

We = Weckglas, 2 Ltr., $\varnothing$ = 14 cm

WK = Wachstumskörper

ZR = Zentrifugalrührer nach Witt, aus Glas, 700 U/min.

Zy = Zylinder.

Der Deckel D besteht aus Messing, die Unterseite ist mit Hochglanzverchromung und braunem Nolan-Lack (Fa. Schering, Berlin) vor Korrosion geschützt. Die Regelung der Heizung erfolgte mit "HIMA"-Relais der Fa. Hildebrandt, Mannheim. Die Kristalle wurden immer an derselben Stelle in gleicher Höhe eingehängt, um die Versuchsbedingungen konstant zu halten.

22) Material

Die Lösung wurde mit aqua dest. (kein Ionenaustauschwasser) sowie KCl der Firma Merck (p.a. bromfrei) hergestellt. Die heiße Lösung wurde mit einem Glasfiltertiegel (Schott G 4) filtriert und in das sorgfältig gereinigte Wachstumsgefäß eingefüllt. Die Lösung blieb auch nach monatelangen Versuchen keimfrei.

Die E i n k r i s t a l l e wurden nach dem Verfahren von NACKEN - KYROPOULOS hergestellt. Sie wurden im Bereich von 50 - 100° unter dem Schmelzpunkt getempert. Einwandfreie Kristalle wurden mit einem Kugeldrehapparat zu Kugeln (Ø = 15 mm) gedreht. Etwas unterhalb der (001)-Fläche wurde ein Perlonfaden (Ø = 0,1 mm) durchgezogen. Etwa 1/2 - 1 mm der Oberfläche wurden mit aqua dest. abgelöst, um eine blanke, nicht deformierte Kugeloberfläche zu erhalten. Die Orientierung der Kugeln war aus der Lage des Bohrloches eindeutig ersichtlich.

3) Untersuchungen

31) Die Löslichkeit des KCl in Wasser

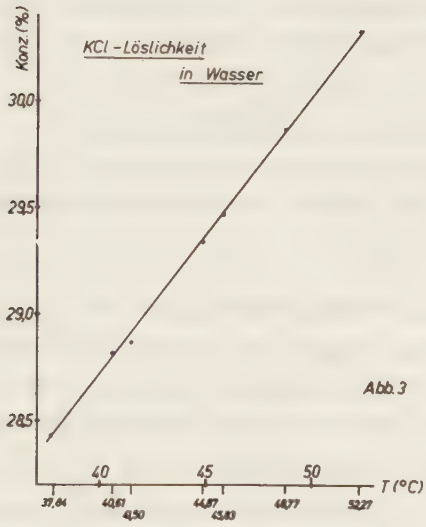


Abb. 3 zeigt die Wasserlöslichkeit des KCl in Abhängigkeit von der Temperatur, die hier neu bestimmt wurde. Die Ablesegenauigkeit der Temperatur war mit Berücksichtigung der Fadenkorrektur $\pm$ 0,02°C. Das KCl p.a. (Riedel - de Haën) wurde in aqua dest. gelöst. Durch Abkühlung einer keimfreien Lösung wurde ein zusammenhängender, skelettkristallreicher Bodenkörper erzeugt, der eine Aufwirbelung von Keimen kaum zuließ, andererseits aber durch seine große Oberfläche eine rasche Sättigungseinstellung ermöglichte. Die Einstellzeit betrug mindestens 1,5 Tage. Um einen völligen Übersättigungsverbrauch zu garantieren, wurde noch zusätzlich eine KCl-Kugel eingehängt (außer bei den Meßpunkten 52,27° und 44,87°C.)

5-10 min. nach Abstellen des Rührers wurden die Proben (ca. 1 g Lösung) durch Eintauchen eines 4 mm weiten, vorgewärmten Glasröhrchens entnommen, die man rasch in die Wägegläschen ausfließen ließ. Diese wurden nach Abkühlung mit der Mikrowaage gewogen. Anschließend wurde der KCl-Gehalt gravimetrisch durch Eindampfen und Glühen sowie nach der AgCl-Methode bestimmt.

32) Erzeugung und Messung der Übersättigung

Die prozentuale Übersättigung einer Lösung der Konzentration C_x sei nach folgender Gleichung definiert:

$$100 \frac{C_x - C_s}{C_s} = \sigma \text{ (in \%)};$$

C_s ist die Sättigungskonzentration.

Bei den bisherigen Kugelwachstumsversuchen wurde die Übersättigung durch Verdunstung des Lösungsmittels erzeugt. Im folgenden sei ein Überblick über die Übersättigungsangaben der früheren Autoren angeführt:

A. NEUHAUS (1928) gibt die Übersättigung nur qualitativ an, quantitativ war lediglich die Angabe der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit als Maß für die Übersättigungserzeugung.

H. NITSCHMANN (1938) berechnet die Restübersättigung aus dem Differenzbetrag: Restübersättigung = gesamte erzeugte Übersättigung minus Gewichtszunahme der Wachstumskörper.

H. MORGENSTERN (1939) gibt nur die Luftdurchleitungsgeschwindigkeit an.

G. NITSCHMANN (1940) führte die Restübersättigungsmessung durch Gewichtszunahme von Probekugeln ein.

In den vorliegenden Versuchen wurde die Übersättigung durch kontinuierliche Senkung der Temperatur erzeugt und zwar wurde die Übersättigung auf zweierlei Weise hervorgebracht und gemessen:

a) Konstanz der Übersättigungs- E r z e u g u n g :
Die Übersättigungserzeugung - also die Temperatursenkung - wurde nach Einstellen der Sättigungskonzentration $\sigma = 0\%$ und Einhängen der Kugeln begonnen und während der ganzen Wachstumszeit kontinuierlich durchgeführt. Nach Abschluß der Entwicklungsreihen oder schon nach wenigen Herausnahmen wurde die Rest-Übersättigung mit Probekugeln nach der Methode von G. NITSCHMANN (1940) bestimmt.

b) Die Konstanz der w i r k s a m e n Übersättigung wurde durch die Vorgabe einer bestimmten Übersättigung zu Beginn des Wachstums und eine entsprechende, ebenfalls kontinuierliche Nacherzeugung erreicht. Auf diese Weise ließ sich die Verschiebungsgeschwindigkeit als Funktion der wirksamen Übersättigung ermitteln. Dies war möglich, nachdem sich das relativ dauerhafte Wachstumsstadium der Kombination von (111) und (100) entwickelt hatte.

Die Kristallisation durch Abkühlung war wegen der starken Temperaturabhängigkeit der KCl-Löslichkeit ($1^{\circ}C \mathrel{\hat{=}} 0{,}13\% \Delta c_s$) möglich. So stellte sich schon bei geringer Temperatursenkung (maximal $1{,}5^{\circ}$) eine relativ hohe Übersättigung ein. Der Einfluß der Übersättigung auf die Verschiebungsgeschwindigkeit überwiegt den der absoluten Temperatur bei weitem. Der Hauptvorteil lag in der Möglichkeit, die Anfangsübersättigung durch entsprechende Temperatursenkung nach Einhängen der Kugeln sofort einstellen zu können. Auch bei der Messung der Restübersättigung konnte eine definierte Erhöhung der Temperatur bis nahe an den vermuteten Sättigungspunkt die Messung vereinfachen. Es mußten auf diese Weise weniger Probekugeln ausgewechselt werden, bis der Sättigungspunkt wieder eingestellt war.

33) Versuchsablauf und Vermessung der Kristalle

Das E i n h ä n g e n der Kristalle - es wurden immer zwei Kristalle zugleich verwendet - erfolgte nach folgendem Schema:

Nach einer dreistufigen Abspülung mit absolutem Alkohol (vergällt mit Benzol-Petroläther) wurden die Wachstumskörper bei 80-90° im Trockenschrank staubfrei aufgehängt. Nach etwa einer Stunde wurden sie in das Wachstumsgefäß übergeführt, wobei ihre Überhitzung eine störende Keimbildung auf der Oberfläche verhinderte.

Mit der gleichmässigen Erzeugung begann dann das Wachstum Die W a c h s t u m s z e i t e n wurden so bemessen, daß die bewirkten Habitusänderungen geringfügig waren. Eine Ausnahme hiervon sind die Anfangsstadien, hier änderte sich in relativ kurzer Zeit die Kristallform sehr stark.

Die H e r a u s n a h m e der Wachstumskörper erfolgte ebenfalls nach einem festen Schema: Nach Ablesung der Temperatur und Abstellen von Rührer und Temperaturregelung wurde zunächst der rechte Kristall herausgenommen. Die anhaftende Lösung wurde sofort in kurzen gleichmässigen Bewegungen mit absolutem Alkohol abgespült und zweifach nachgespült. Dann wurde der Kristall mit feinem Josephspapier der Firma Schleicher & Schüll vorsichtig abgetrocknet und in einen Trok kenschrank bei 80-90° C gebracht. Erst danach wurden die glei chen Manipulationen mit dem linken Wachstumskörper durchgeführt.

Vom Trockenschrank kamen die Kristalle zuerst in den Exsiccator und von dort zur Wägung und dann zur mikroskopischen Vermessung des Reliefs und der Ausbreitung der Flächen, sowie der Verschiebungsgeschwindigkeit. Die Wachstumskörper wurden hierbei mit gereinigten Gummifingerlingen angefasst.

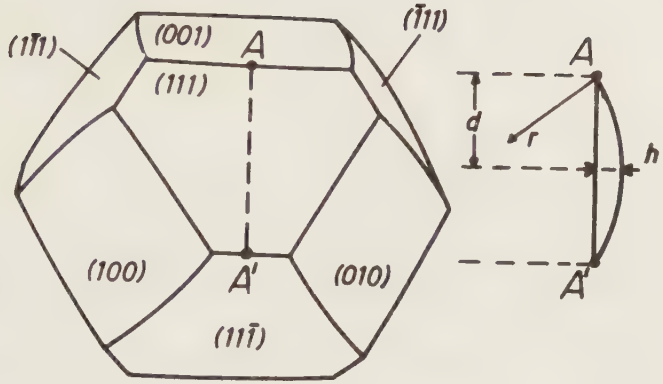


Abb. 4 Kombination von (111) und (100) mit Profil der gewölbten (111).

Das R e l i e f und die Ausbreitung wurden mit dem Mikroskop-Feintrieb und Kreuzschlitten ausgemessen. Für (100) erfolgte dies in Richtung der beiden Diagonalen. Die Wölbung der Oktaederfläche wurde von A nach A' (siehe Abb. 4) gemessen und der Wölbungsradius gemäß $r = d^2/2h$ bestimmt.

Die V e r s c h i e b u n g s g e s c h w i n d i g k e i t wurde folgendermaßen gemessen: Die Zentraldistanzen von Fläche und Gegenfläche wurden mit einem Messuhr-Dickentaster ermittelt, der Ablesungen bis zu 1 µ gestattet. Die Messfehler waren lediglich durch das Relief bedingt. Deshalb wurde darauf geachtet, daß der Flächenmittelpunkt der ebenen Flächen bzw. der Kulminationspunkt der gewölbten Flächen so genau wie möglich abgetastet wurde. Bei den ebenen Flächen (100) konnte die Stufen- und Terrassenbildung Abweichungen von mehreren µ oder sogar einigen 10 µ in der Nähe des Flächenzentrums ergeben. Bei stark gewölbten Flächen (Oktaeder

in den Frühstadien) traten Abweichungen bis zu 50 μ auf, da das Einstellen des Kulminationspunktes sehr schwierig war. Die Wachstumskörper mußten dazu in Klebwachs eingebettet werden, wobei Josephspapier als Berührungsschutz dazwischen gelegt wurde. Dadurch konnten diese Abweichungen verringert werden. Reliefbedingte Fehler in der Ablesung hätten sich auch bei der nächsten Herausnahme aus dem Wachstumsgefäß durch einen Differenzbetrag in umgekehrter Richtung bemerkbar gemacht. Dies aber wurde selten festgestellt. Die prinzipiellen Ergebnisse wurden dadurch nicht beeinflusst. Wenn die gemessene Verschiebung kleiner als 10 μ war, wurde wie bei NEUHAUS die Verschiebungsgeschwindigkeit = 0 gesetzt. Die in den Tabellen angegebenen V_{hkl} stellen Mittelwerte der Verschiebung der einzelnen Flächen des jeweiligen Wachstumskörpers dar.

4) Ergebnisse

41) Vorversuche

Kugelwachstumsversuche mit natürlichem NaCl aus Kochendorf bei Heilbronn ergaben die Kombination der 3 Flächen (100), (111) und (210) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Autoren.

Außerdem wurde der metastabile Übersättigungsbereich für KCl bestimmt. Die keimfreie Ausgangslösung wurde bei 52,05° C gesättigt, im Verlauf von 1-2 Stunden unter ständigem Rühren abgekühlt und dann die Temperatur T bestimmt, bei der der erste Keimschauer auftrat. Das arithmetische Mittel $\overline{T}$ beträgt bei n = 5 Messungen $\overline{T}$ = 42,1° C. Der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels $\overline{T}$ läßt sich aus folgender Gleichung berechnen:

$$M = \sqrt{\frac{\Sigma (T - \overline{T})^2}{n\,(n-1)}} \pm 1{,}15^{\circ}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ergibt sich damit unter dieser Bedingung eine kritische Übersättigung für die spontane Keimbildung von 4,4 %.

42) Allgemeine Übersicht der morphologischen Ergebnisse beim KCl-Kugelwachstum

Im folgenden soll eine Zusammenfassung der wichtigsten Erscheinungen zahlreicher Entwicklungsreihen gegeben werden. Die Ergebnisse gelten für Übersättigungen zwischen 0,02 und 0,18 %.

421) Die Entwicklungsstadien wachsender KCl-Kugeln

Stadium I: Würfelfläche (100) und Zwischengebiet +)

s.Abb. 5.

Als einziger glatter Flächenpol erscheint (100)

+) Unter "Zwischengebiet" wird nach K. SPANGENBERG (1934) derjenige Bereich in den Frühstadien der wachsenden Kristallkugel verstanden, der zwischen den auftretenden Flächenpolen erscheint. Im allgemeinen ist das Zwischengebiet sehr rauh ausgebildet und seine Neigung zu den Kristallachsen ist nicht durch einfache MILLER'sche Indizes anzugeben.

und zwar ist er durch die ⟨110⟩ -Kante quadratisch begrenzt. Alles übrige ist Zwischengebiet, welches auch beim KCl rauh und matt auftritt. Als eine Besonderheit des KCl ist die makroskopisch sichtbare Treppung (= "Makrotreppung") zu beobachten, die würfelflächenparallele Reflexe liefert (s.Abb.5). Sie schließt direkt an den zusammenhängenden (100)-Pol an und steigt parallel zu dessen ⟨110⟩ -Kante ins oktaedrische Zwischengebiet hinab, wobei die Stufenhöhe, die maximal 0,5 mm beträgt, in Richtung des (111)-Poles laufend abnimmt. Im Grunde kann man aber beim KCl gar nicht von einem (111)-Pol sprechen, da dieses gleichmässig matte Gebiet sich von seiner Umgebung nicht scharf abgrenzen läßt. Dieses Stadium geht allmählich, d.h. ohne Ausbildung scharfer Kanten in Stadium II über.

Stadium II: Kombination der 3 Flächen (100), (111) und (11
s.Abb.6.

Auch hier zeigt sich wieder der scharfe Gegensatz zwischen der glatten Würfelfläche (100) und dem matten übrigen Gebiet. Diesmal aber kann von einer Kombination dreier Flächen gesprochen werden, nachdem sich aus dem Zwischengebiet schmale Abflachungen mit (110)-Neigung herausgebildet hatten. Der übrige matte Bereich ist einer gewölbten (111) zuzuordnen. Die gesamte Kristalloberfläche besteht nun also nur noch aus 3 Flächen, die sich prinzipiell voneinander unterscheiden, und die eine ausgezeichnete Realisierung der 3 Flächentypen im Sinne B. HONIGMANN's (1958) darstellen.

(100) ist als einzige glasklare Fläche eine "G-Fläche", d.h. eine wiederholbar wachsende glatte Fläche.

(111) mit dem gleichmässig matten Samtglanz ist eine "W-Fläche", d.h. eine wiederholbar wachsende vergröberte Fläche.

(110) mit höckerigem Relief und unregelmässigem Umriß ist eine "V-Fläche", d.h. eine unregelmäßig vergröbert wachsende Fläche.

Von diesen 3 Makroflächen ist aber die Makrotreppung,

Abb. 5 Stadium I: Zwischengebiet mit (100)-Pol

(4 Tage Wachstumszeit). Auf (100) kissenförmige Aufwölbung. (100)-Umgrenzung quadratisch: Die Kante verläuft in der Richtung ⟨110⟩.

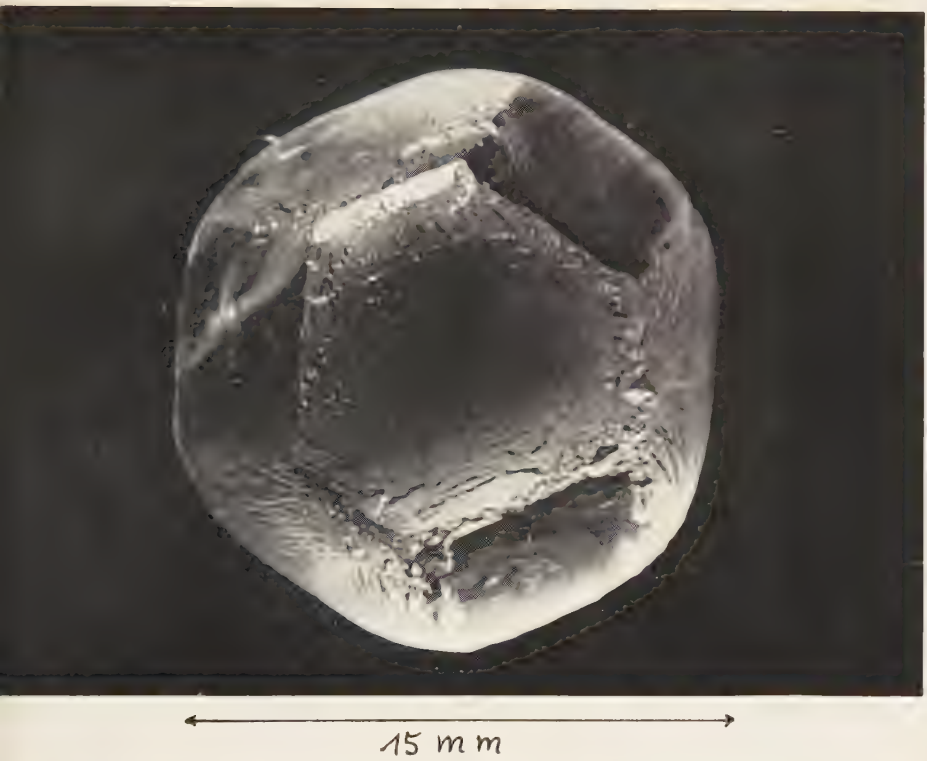


Abb. 6 Stadium II: Kombination von (100), (111) und (110) (13 Tage Wachstumszeit). (100) durchsichtig, (111) matt mit Makrotreppung in der Randzone. Schmale (110)-Abflachung, in Relief und Umriß unregelmäßig. Der Reflex einer (110)-Fläche ist links oben deutlich sichtbar.

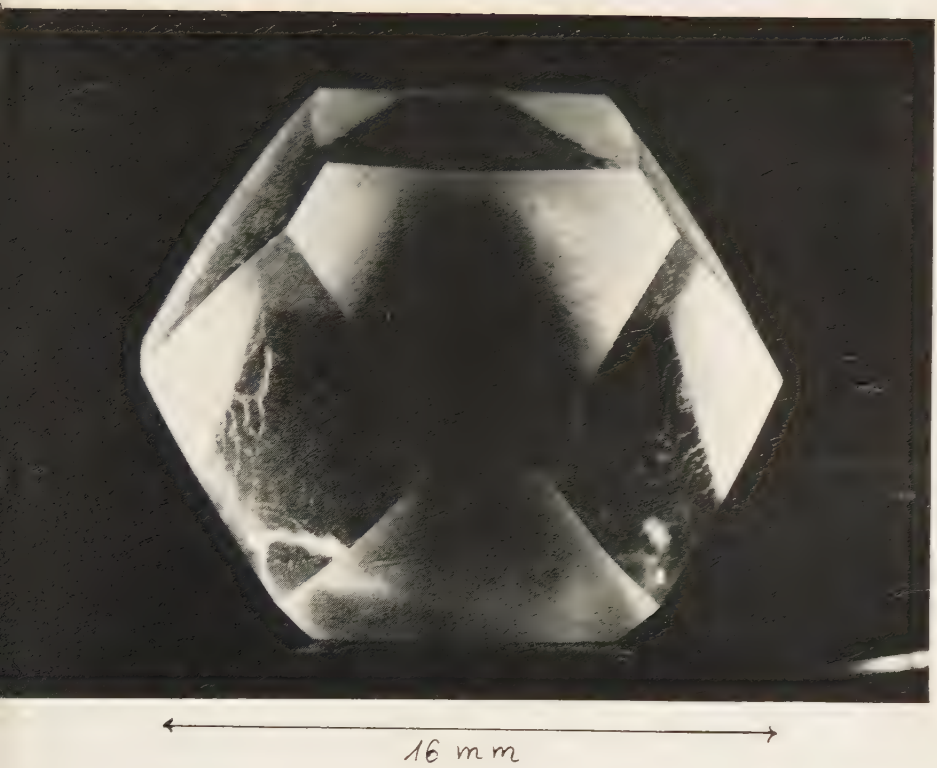
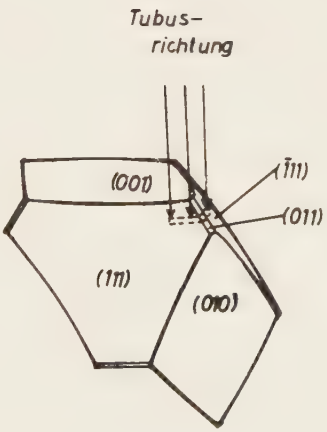


Abb. 7 Stadium III: Kombination von (100) und (111)

(Wachstumszeit 5 Wochen). Terrassenringe auf klaren (100)-Flächen. Parallel zur Auflagefläche ist unten das Bohrloch als weisser Kanal erkennbar, das durch die matten (111)-Flächen dagegen nur verschwommen durchschimmert. (111) sind immer noch gewölbt, wie die gekrümmten Kanten an (100) zeigen (besonders oben!).

Abb. 8
Würfelige Subindividuen auf (111) rechts und links, in der Mitte quaderförmige Subindividuen auf (110), kurz vor Verschwinden der Fläche. Mikroskoptubus senkrecht zu (100), die Subindividuen sind also (100)-parallel, wie die Lichtreflexe zeigen. Lage der Aufnahme siehe nebenstehende Skizze.



die in der (111)-Randzone immer noch leicht vorherrscht, zu unterscheiden. Sie nimmt mit fortschreitender Entwicklung ab. Beim Vergleich verschiedener Entwicklungsreihen zeigt sich, daß sie umso früher verschwindet, je höher die Übersättigung ist. Bei hoher Übersättigungs-Erzeugung fehlt sie überhaupt.

Stadium III: Kombination von (111) und (100) s.Abb.7. Die ohnehin sehr schmal angelegten (110) haben die größten Verschiebungsgeschwindigkeiten und sind deshalb nach kurzer Zeit verschwunden. Die nun noch vorhandene Kombination von glatten (100) und der leicht vorherrschenden matten (111) bildet ein relativ dauerhaftes Wachstumsstadium. (111) zeigen immer noch eine deutliche Wölbung, die mit fortschreitender Entwicklung nur allmählich abnimmt. Die Makrotreppung ist verschwunden. Nur in einem Fall, bei schwächster Übersättigungserzeugung, erhielt sie sich noch einige Zeit in diesem Stadium.

Stadium IV: Endformen.
a) bei niederer Übersättigung ($\sigma < 0{,}07\%$): (100) glatt
b) bei hoher Übersättigung ($\sigma > 0{,}07\%$): (111) matt.

Bei hoher Übersättigung ist also eine eindeutige Habitusumkehr vom Würfel zum Oktaeder festzustellen. Beide Endformen wurden aus den Entwicklungstendenzen durch die Messungen der V_{hkl} erschlossen. Auf ein Auswachsen der Endkörper wurde wegen des hierbei erforderlichen, allzu großen Zeitaufwandes verzichtet.

422) Die Feinausbildung der Flächen

Die Oktaederflächen (111)

Nach Verschwinden der Makrotreppung erscheinen die (111)-Flächen gleichmäßig matt. Nur ausnahmsweise kommen schmale geglättete Randpartien vor, die bis ca. 0,5 mm breit sein können und keine Beziehung zur Flächensymmetrie zeigen. (111) sind stets gewölbt. Mit fortschreitender Entwicklung nimmt die Wölbung ab,

verschwindet aber auch bei langfristigen Versuchen (2 Monate) nicht vollständig.
Mikroskopisch zeigt sich die ganze (111) aus würfeligen Subindividuen von 5-10 μ Kantenlänge aufgebaut. S.Abb.8. Eine Abhängigkeit dieses Vergröberungsgrades von der Übersättigung konnte nicht beobachtet werden; in den äußersten Randpartien sind die Subindividuen etwas kleiner.

Die Rhombendodekaederflächen (110).

Die (110) sind höckerig. Sofern überhaupt Subindividuen zu sehen sind, haben sie dieselbe Größe wie diejenigen auf (111) (s.Abb. 8 Mitte). Dort ist eine (110) mit relativ ausgezeichneter Subindividuenbildung kurz vor dem Verschwinden dargestellt. Die ca. 50 μ langen Quader haben ebenfalls eine Stufenhöhe von 10 μ. (110) hat bei allen Übersättigungen die weitaus größte Verschiebungsgeschwindigkeit.

Die Würfelflächen (100).

Ihr Relief zeigt im Gegensatz zu (111) eine auffallende Abhängigkeit von der Übersättigung:

a) N i e d e r e Übersättigung (σ = 0,00 - 0,05%):
Die makroskopisch glatte Fläche zeigt sich mikroskopisch (Abb. 9) von einzelnen Stufenflächen bedeckt, deren Höhe lichtmikroskopisch nicht meßbar ist.
Der Abstand der Stufen beträgt 100 - 1000 μ.
Trotz dieser Stufenbildung, die doch einige anlagerungsbereite Stellen bieten dürfte, verschiebt sich die Fläche kaum meßbar.

b) M i t t l e r e Übersättigung (σ = 0,05 - 0,10%):
Auf der klaren Würfelfläche sind einzelne Terrassen +) als weiße Zeichnung makroskopisch zu beobachten; (siehe Abb. 7). Ihre Form erinnert an konzentrische Wachstumsringe. Diese Terrassen breiten sich von einzelnen "Terrassenzentren" in geschlossenen

---

+) Terrassen sollen Stufen auf der Kristallfläche genannt werden, die so mächtig sind (ca.10 μ), daß sie bereits makroskopisch sichtbar sind. Einen Überblick über die verschiedenen Stufenarten gibt Tab.1.

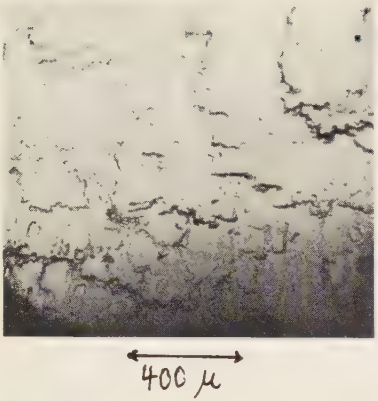


Abb. 9
(100) bei schwacher Übersättigung. Stufen sehr niedrig.

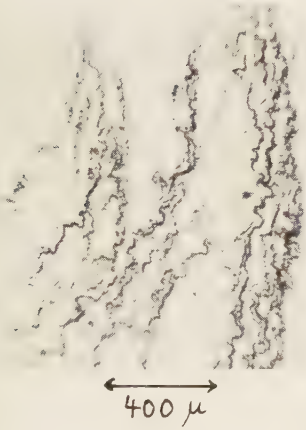
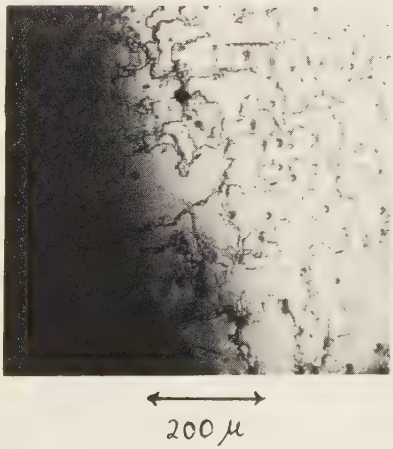


Abb. 10
(100) bei mittlerer Übersättigung. Die enge Stufenfolge rechts tritt makroskopisch als Terrasse in Erscheinung. Das Terrassenzentrum würde sich weiter links befinden; Ausbreitungsrichtung nach rechts.

Abb. 11
(100) bei hoher Übersättigung. Bildung von Blöcken und Fugen, Umgrenzung vorwiegend in <100> -Richtung.



Wachstumsschichten rhythmisch über die Fläche aus. Die Gesamtform läßt sich als ein sehr flacher Terrassenkegel beschreiben, wie Abb. 12 und auch die rechte (100)-Fläche in Abb. 7 zeigen.

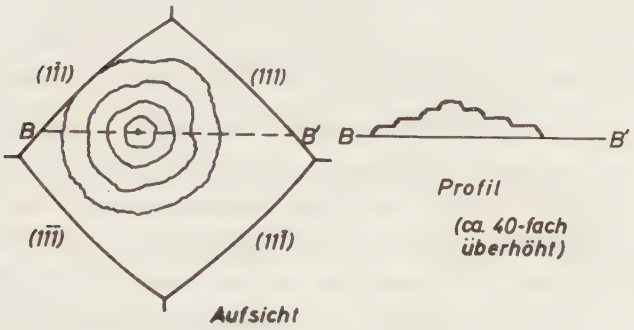


Abb. 12 Terrassenkegel auf (100). Ein "wrapping over" (C.W.BUNN & H. EMMETT, 1949), d.h. ein Hinüberwachsen der Terrassen auf Nachbarflächen ist bei diesen Terrassen solange nicht möglich, als den (100)-Flächen nur vergröberte (111)-Flächen benachbart sind.

Die Terrassenzentren (="Kegelspitzen") können in den Flächenecken, aber auch an Kanten und beliebigen flächeninneren Punkten liegen. Gelegentlich sind die Terrassenkegel keine konzentrischen Scheiben, sondern aus einer Spirale aufgebaut. Mikroskopisch zeigt es sich, daß die Terrassen von ca. 10 μ Höhe sich aus bis zu 10 Einzelstufen zusammensetzen (s.Abb.10 rechts). V_{100} entspricht ungefähr V_{111} und beträgt ca. 50-100 μ pro Tag.

Tab. 1: Verschiedene Ausbildungen der Stufen

Stufenart	Höhe (μ)	Abstand (μ)	$\frac{\text{Höhe}}{\text{Abstand}}$
Treppung auf (111)	100-1000	100-1000	ca. 1
Terrassen auf (100)	10	100-1000	1
Stufen i.e.S. auf (100)	1	100-1000	1

c) H o h e Übersättigung (σ = 0,10 - 0,18 %):
Die makroskopische Terrassenzeichnung auf der Fläche verschwindet fast. Die Terrassen sind sehr eng gedrängt und geben der sonst klaren Würfelfläche eine leichte Trübung. Das mikroskopische Bild (Abb. 11) zeigt eine Parkettierung ohne Stellen starker Überhöhung. Diese "Blöcke" haben etwa 20-200 μ Abstand. Die Fugen zwischen den Blöcken waren teilweise einige μ tief. Offenbar entstehen die Wachstumszentren der Blöcke unabhängig voneinander. Das zentrenarme Terrassenwachstum scheint bei hoher Übersättigung in ein zentrenreiches überzugehen. Eine völlige Überflutung der Flächen mit Terrassen ist nicht mehr möglich, da zahlreiche Terrassenfronten aufeinanderstoßen und sich gegenseitig in ihrer Ausbreitung behindern. Die Blockbildung kann also als eng gedrängtes Terrassenwachstum aufgefasst werden. Während in Abb. 10 das Terrassenzentrum eindeutig links liegen muß, läßt sich ein solches gemeinsames Ausbreitungszentrum für die Blöcke in Abb. 11 nicht erschließen. v_{100} übertrifft nun v_{111} um ein Vielfaches.

Zwischen diesen 3 Ausbildungsformen von (100) bei verschiedenen Übersättigungen gibt es dann noch Übergänge.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die gesamte KCl-Oberfläche die Tendenz zur (100)-Begrenzung zeigt, sei es durch Terrassen, Stufen und Makrotreppung oder auch durch die Subindividuen der vergröberten Flächen.

Die Feinstruktur der Terrassen- und Stufenfronten besitzt vorwiegend ⟨100⟩-, gelegentlich auch ⟨110⟩-Richtung.

43) Beschreibung von Einzelversuchen

Nach dieser allgemeinen Übersicht sollen zwei charakteristische Kugelpaare A1 und B1 sowie A2 und B2 zur näheren Beschreibung herausgegriffen werden, an denen folgendes untersucht wurde:

1.) Die morphologische Entwicklung des Kugelpaares A1 B1 bei schwacher Übersättigungs-Erzeugung.

Tab. 2.

Morphologische Entwicklung von Kristallpaar A1 und B1

H.+)	Stadium	glatte (100) Makrorelief	matte (111) Makrorelief	Wölbungsradius r (mm) A 1	B 1
1.	I	Kissen	Treppung	-	-
2.	II	" grobe Zwischen-	"	8	7
3.	II	" stufe	"	15	14
4.	II	" dto. s.Tab.3	"	17	17
5.	III	" dto.	-	22	22
6.	III	" dto.	-	28	29
7.	III	Terrassenringe	-	34	33
8.	III	dto. (sehr deutlich)	-	42	39
9.	III	Terrassenringe (Einebnung)	-	43	47
10.	III	dto. (Neubild.)	-	54	51
11.	III	dto. (sehr deutl.)	-	52	55
12.	III	Terrassenringe (Einebnung)	-	57	55
13.	III	dto. (verschwunden)	-	60	58
14.	III	dto. "	-	60	59
15.	III	dto. (deutlich)	-	75	71
16.	III	dto. "	-	71	77
17.	III	Terrassenringe (enger)	-	78	69
18.	III	dto. (enger u.schwächer)	-	86	87
19.	III	dto. (enger, Andeutung)	-	90	83

+) H. = Herausnahme.

Die zugehörigen Wachstumszeiten, Übersättigungen und Verschiebungsgeschwindigkeiten s. Tab. 4 und 5.

Tab. 3

Relief und Ausdehnung der (100)-Flächen in den Anfangsstadien des Kristallpaares A1 und B 1.

Herausnahme	Höhe der groben Zwischenstufe (µ)			Flächenausdehnung (mm) Von C nach C′ (s.Abb.13)		Kissenausdehnung (Richtung wie bei Flächenausd.)		Kissenhöhe (µ)	
	A1	+	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1
1.		0		4,7	5,3	2,6	3,3	100	150
2.		ca.50		6,4	6,6	2,5	3,0	120	135
3.	50	-	150	7,6	7,9	2,0	2,3	70	120
4.	50	-	100	8,7	8,6	1,7	1,8	75	70
5.	50	-	100	9,3	9,3	1,3	1,3	46	42
6.	20	-	50	9,9	10,0	1,0	0,8	0	0

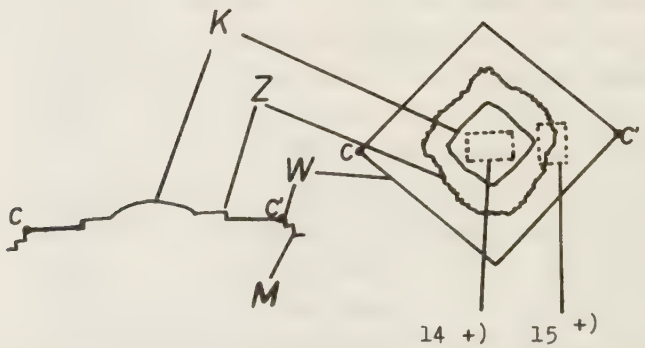


Abb. 13 Profil und Grundriß einer Würfelfläche in den Anfangsstadien von Kristallpaar A1 und B1.

Profil 3-fach überhöht.

K = Kissenförmige Aufwölbung

M = Makrotreppung im Ansatz

W = Kante der Würfelfläche in Richtung ⟨110⟩

Z = Zwischenterrasse

+) 14 und 15 = Lage von Abb. 14 und 15.

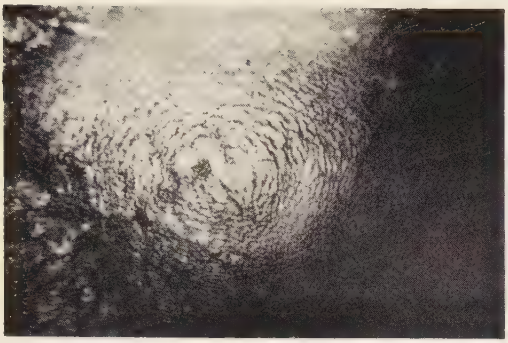


Abb. 14 Zentrum der kissenförmigen Aufwölbung auf (100). Das "Kissen" ist aus Lamellen von ca. 2 µ Dicke aufgebaut. Lage der Aufnahme siehe Abb. 13.

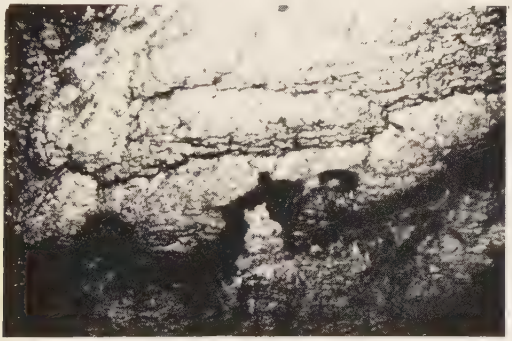


Abb. 15 Zwischenterrassen auf (100). Lage zwischen Kissenrand und Kante der (100) s.Abb. 13. Höhe der groben Stufe unten (starke Schatten) ca. 100 µ, die nächste Stufenserie darüber ca. 50 µ. Orientierung der Stufenfronten meistens in ⟨100⟩-Richtungen. Die Bildung von Buchten in der sich (im Bild nach unten) vorschiebenden Terrassenfront sind im allgemeinen Ausnahmen.

2.) Nach langsamem Erreichen einer Kombination von glatten, ebenen (100) und gleichmäßig matten (111) im Verlauf von 750 Stunden konnten diese Kristalle zur Messung der flächenspezifischen Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Übersättigung verwendet werden.

Ferner wurden die beiden Kugeln A2 und B2 nach einem raschen, nur 150 Stunden dauernden Wachstum ebenfalls für die Messung der Funktion der Verschiebungsgeschwindigkeit von Würfel und Oktaeder in Abhängigkeit von der Übersättigung verwendet.

431) Morphologische Entwicklung des Kristallpaares A1 und B1.

Aus Tab. 2 und 3 ist zu ersehen, welches Wachstumsstadium bei den einzelnen Herausnahmen erreicht wurde. Zusätzlich zu den bereits unter 42) erwähnten Erscheinungen ist diesmal auf die glatte, kissenförmige Aufwölbung inmitten von (100) mit zunächst quadratischer Umgrenzung hinzuweisen (s.Abb. 5 und Abb. 13). Dieses "Kissen" wurde in der allgemeinen Übersicht über die Entwicklungsstadien nicht erwähnt, da es sich nur bei dieser Geschwindigkeit der Übersättigungserzeugung (Temperatursenkung 27 Milligrad pro Tag) deutlich herausbildete. Dies ließ sich in einer weiteren Entwicklungsreihe mit derselben Übersättigungserzeugung bestätigen.

Das Kissen ist die einzige Erscheinung beim KCl mit vizinalen-artigem Charakter: Es besitzt spiegelnd glattes Aussehen mit hochindizierter und wechselnder Neigung. Ihr Mikrobild (Abb. 14) zeigt, daß sie aus ca. 2 µ hohen Lamellen+) aufgebaut ist.

Vom Kissenrand schiebt sich dann eine grobe Terrasse über die (100) nach außen. Die Lage dieser "Zwischenterrasse" ist aus Abb.13 ersichtlich. Kissenlamellen, Zwischenterrasse und Makrotreppung zeigen die starke tangentiale Ausbreitungstendenz von (100) bei niederer Übersättigung. Im Laufe der fortschreitenden Entwicklung verfeinert sich die Makrotreppung

+) Lamellen sind nach L. GRAF (1951) gleich dünne, äquidistante Stufenfolgen.

bis zum völligen Verschwinden nach der 4. Herausnahme, so daß man ausnahmsweise von einer abnehmenden Vergröberung sprechen kann.

Tab. 3 zeigt, daß Höhe und Ausdehnung des Kissens mit fortschreitendem Wachstum langsam abnehmen. Das Kissen schrumpft, da die Randpartien der (100) allmählich durch die Ausbreitung der Zwischenterrasse normal und tangential nach außen auswachsen. Die Überhöhung der Flächenmitte, ein Relikt der Ausgangskugel, nimmt ab. Kissen und Zwischenterrasse sind nach der 6. Herausnahme verschwunden. Mit dieser Einebnung der (100) ist die Kombination von Würfel und Oktaeder annähernd erreicht, die sich für die Bestimmung der Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Übersättigung eignet. Die ab der 7. Herausnahme auftretenden Terrassen (Abb. 10 und Abb. 12) sind Neubildungen auf der bereits ebenen (100) bei mittlerer Übersättigung. Im Gegensatz zur Zwischenterrasse bei niederer Übersättigung sind ihre Ausbreitungszentren meistens nicht in der Flächenmitte. Die Wölbung von (111) nimmt allmählich ab (s. Tab. 2 letzte Spalte).

432) Die Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Übersättigung.

Tab. 4 und 5 enthalten die Meßwerte der V_{hkl} für die beiden Kristallpaare A1, B1 - Versuch I - sowie A2, B2 - Versuch II - in Abhängigkeit von der Übersättigung. Die Werte der voll ausgebildeten Kombination von (111) und (100), also die V_{111} und V_{100}, sind in Abb. 16 graphisch dargestellt. Für A1, B1 ist dieses Stadium ab der 9. Herausnahme, für A2, B2 nach der 3. Herausnahme erreicht.

Bei Kristallpaar A1, B1 wurde zunächst mit gleichmäßiger Übersättigungserzeugung begonnen. Durch das Verschwinden der schnell wachsenden (110) und der Makrotreppung wurde der Übersättigungsverbrauch des Kristallpaares A1, B1 geringer. Dadurch stieg trotz langsamer und gleichmäßiger Temperatursenkung die Übersättigung bis auf einen mittleren

Tab. 4 Übersättigungs-Abhängigkeit der V_{hkl} f. Versuch I.

Anf. = Anfangs-Übersättigung beim Wachstumsbeginn

Rest = Rest-Übersättigung am Schluß des Wachstums

wks. = mittlere wirksame Übersättigung, Mittelwert von beiden

(Gew.) = aus der Gewichtszunahme/Tag graphisch ermittelte Übersättigungswerte, wenn keine andere Bestimmung vorgenommen wurde.

Temperaturbereich zwischen 44,4 und 42,8° C.

H.+)	Zeit (h)	Kugel	V_{100}	V_{111}	V_{110}	$\frac{V_{100}}{V_{111}}$	$\frac{V_{110}}{V_{111}}$	%-Übersättigung Anf.	Rest	wks. (Gew.)
				µ/Tag						
3.)	236	Al	4	28	174	0,15	6,36	-	-	- (0,03)
		Bl	0	24	170	0	7,16			
4.)	317	Al	0	12	224	0	18,3	-	-	- (0,03)
		Bl	0	29	174	0	6,06			
	Verschwinden von (110), sowie der Makrotreppung auf (111)									
5.)	400	Al	0	37	-	0	-	-	-	- (0,04)
		Bl	0	29	-	0				
6.)	487	Al	0	29	-	0	-	-	-	- (0,04)
		Bl	0	37	-	0				
7.)	574	Al	4	63	-	0,06	-	-	-	- (0,05)
		Bl	4	59	-	0,07	-	-		
8.)	660	Al	28	55	-	0,51	-	-	0,10	- (0,07)
		Bl	25	58	-	0,42				
9.)	746	Al	0	17	-	0	-	0,00	-	- (0,03)
		Bl	0	14	-	0				
0.)	832	Al	14	39	-	0,34	-	-	-	- (0,05)
		Bl	10	39	-	0,25				
1.)	923	Al	48	47	-	1,02	-	0,09	-	- (0,07)
		Bl	43	55	-	0,78				
2.)	1012'	Al	0	19	-	0	-	0,00	0,06	0,03
		Bl	0	16	-	0				
3.)	1108	Al	5	22	-	0,16	-	0,00	0,06	0,03
		Bl	3	26	-	0,12				
4.)	1204	Al	4	22	-	0,15	-	0,00	0,07	0,04
		Bl	3	21	-	0,17				
5.)	1300	Al	26	34	-	0,76	-	0,00	0,09	0,05
		Bl	29	35	-	0,82				

+)H= Herausnahme

Tab. 5 Übersättigungs-Abhängigkeit der V_{hkl} bei Vorgabe einer bestimmten Übersättigung und entsprechender Nachregelung

Übersättigungs-Abkürzungen s. Tab. 4

Temperatur-Bereich zwischen 43,5 und 42,8° C.

H.+)	Zeit (h)	Kugel	V_{100}	V_{111}	$\frac{V_{100}}{V_{111}}$	%-Übersättigung Anf.	Rest	wks.
			µ/Tag					
				Versuch I				
16.)	1396	A1	53	46	1,14	0,09	0,03	0,06
		B1	53	43	1,23			
17.)	1492	A1	150	69	2,19	0,10	0,08	0,09
		B1	150	71	2,11			
18.)	1588	A1	238	92	2,59	0,10	0,10	0,10
		B1	225	91	2,48			
19.)	1636	A1	637	143	4,47	0,16	0,11	0,14
		B1	605	145	4,17			
				Versuch II				
3.)	157	A2	452	196	2,30	0,11	0,11	0,11
		B2	460	157	2,93			
4.)	169	A2	498	173	2,87	0,10	0,10	0,10
		B2	408	131	3,12			
5.)	181	A2	325	170	1,91	0,09	0,08	0,09
		B2	307	143	2,15			
6.)	187	A2	665	182	3,68	0,13	0,14	0,13
		B2	780	198	3,92			
7.)	193	A2	1468	223	6,58	0,15	0,15	0,15
		B2	1447	268	5,38			

+) H.=Herausnahme

Wert an, was eine Zunahme aller V_{hkl} und einen Beginn der Terrassenbildung auf (100) zur Folge hatte (bei der 7. und 8. Herausnahme). Man kann also durch langsame und gleichmässige Temperatursenkung nicht in allen Fällen eine hinreichend konstante Übersättigung aufrechterhalten. Deswegen war nach der 8. Herausnahme eine Messung der dann vorliegenden Übersättigung und eine Neueinstellung auf die Sättigungskonzentration mit Hilfe einer Probekugel erforderlich. Dasselbe wiederholte sich nach der 11. Herausnahme. Deshalb ergab sich die Notwendigkeit, von nun an die Übersättigung nach jeder Herausnahme zu messen, obwohl eine derartige Messung mit Probekugeln eine Versuchsunterbrechung von mehreren Tagen bedeutete.

Die Wachstumszeiten und die Übersättigungserzeugung vor der 12., 13. und 14. Herausnahme waren völlig gleichwertig. Trotzdem ist die Übereinstimmung der Verschiebungsgeschwindigkeiten nach der 13. und 14. Herausnahme besser als die nach der 12.; dort mußten offenbar die Flächen erst eingeebnet werden, da die Terrassen nach der 11. Herausnahme noch nicht ausgewachsen waren. Doch sieht man daraus, daß die Werte zumindest bei niederer Übersättigung reproduzierbar sind.

Die Konstanz bei höheren Übersättigungen konnte nur dadurch erreicht werden, daß sofort nach Einhängen der Kristalle eine bestimmte Übersättigung vorgegeben wurde. Die Höhe dieser Anfangsübersättigung wurde durch gleichmäßige, dem Verbrauch entsprechende Nacherzeugung während der ganzen Wachstumszeit beibehalten. Um die Stärke dieser Nachregelung der Übersättigung im voraus richtig abschätzen zu können, mußten die Erfahrungen früherer Versuche zugrundegelegt werden. Die Messung der Restübersättigung am Schluß des Wachstums konnte dann die Konstanz der Übersättigung bestätigen.

Nach diesem Prinzip wurde auch bei Kristallpaar A2, B2 die Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von

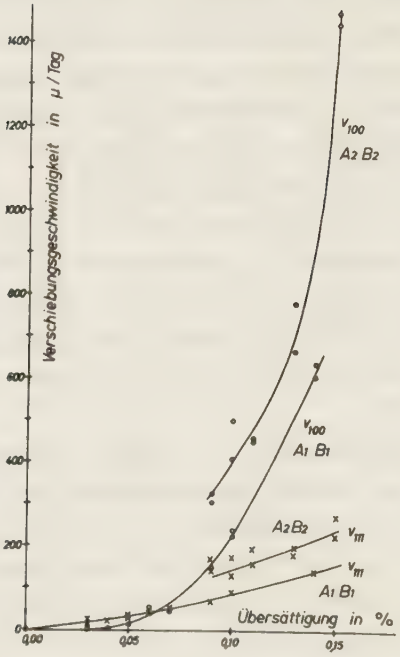


Abb. 16 Die Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeiten von der prozentualen Übersättigung für die Kristallpaare A1, B1 und A2, B2. Die Kristalle hatten die Tracht (111) und (100), wobei (111) etwas vorherrschend war.

Nahe beieinanderliegende Meßpunkte sind durch ein einziges Zeichen repräsentiert.

(o) = Verschiebungsgeschwindigkeit von (100) = V_{100}

(X) = " " (111) = V_{111}

Temperaturbereich 43,5 - 42,8° C.

der Übersättigung festgestellt.

Das Ergebnis der beiden Versuchsreihen ist in Abb. 16 dargestellt.

Für V_{111} ist die Übersättigungsabhängigkeit fast linear, für V_{100} näherungsweise parabolisch. Man sieht also aus der Überschneidung der beiden Funktionen, daß die Endform bei hoher Übersättigung das Oktaeder sein muß, für niedere Übersättigung dagegen der Würfel, was auch bei mehreren weiteren unabhängig sich entwickelnden Kristallpaaren bestätigt werden konnte.

Der Verlauf der Kurven für die beiden verschiedenen Kristallpaare A1, B1 und A2, B2 ist gleich. Allerdings liegen die Absolutwerte von A2, B2 höher; auch ist die Streuung breiter. Dafür dürfte die Vorgeschichte verantwortlich sein. Das Kuboktaeder A2, B2 entstand durch schnelleres Wachstum (150 Stunden) aus der Kugel als A1, B1, die eine Wachstumszeit von 750 Stunden benötigten. Obwohl H. MORGENSTERN (1939) keine Übersättigungsgrade angibt, kann nun aus seinen kurzen Wachstumszeiten (5-8 Tage) eindeutig geschlossen werden, daß es sich bei seinem Oktaeder ebenfalls um eine Wachstumsform bei relativ hoher Übersättigung gehandelt haben muß.

5) Diskussion

51) Vergleich der Kugelwachstums-Versuche von NaCl und KCl

511) Morphologie

Tab. 6 Gegenüberstellung von NaCl- und KCl-Kugelwachstum.

	NaCl	KCl
	Versuchsbedingungen	
Zucht-T (°C)	ca. 30°	ca. 45°
Löslichkeitszunahme mit steigender T	schwach	stark
	Flächen und Feinausbildung	
Reihenfolge der V_{hkl} für niedere Übersättigung	$V_{100} < V_{111} < V_{210} < V_{110}$	$V_{100} < V_{111} < V_{110}$
glatte Flächen	(100)(111)(210)	nur (100)
gelegentlich matt	(111)(210)	-
stets deutlich matt	(110)	(111) (110)
<100> -Streifung auf (110)	vorhanden	fehlt, da (210) fehlt
Flächenpole in den Anfangsstadien	(100)(111)(210) als spiegelnde Scheibchen. Zahlreiche Vizinalen (glatt u. deshalb goniometrisch reflektierend)	(100)quadratisch, von <110> -Kante begrenzt. Keine Vizinalen, allenfalls Kissenbildung auf (100).
Vergröberungsgrad	schwach	stark
Subindividuen	submikroskopisch?	mikrosk.sichtbar
Stufenfolge	submikr.?=Vizinalen	Terrassenbildung

Besprechung von Tab. 6: Die strukturelle Gleichheit von NaCl und KCl gibt - wie zu erwarten - übereinstimmende Züge. Hierzu gehören: a) die Reihenfolge der V_{hkl} bei niederer Übersättigung und somit die Tendenz zum Würfel als Endform.

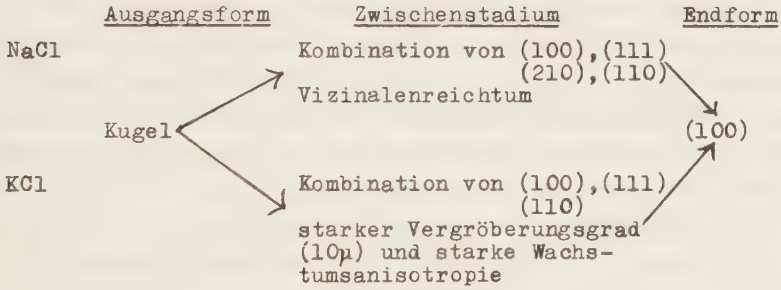
b) (110) als schnellste der auftretenden Fläche ist rauh und undeutlich ausgebildet.

c) Das Zwischengebiet ist makroskopisch sichtbar vergröbert (in Übereinstimmung mit Kugelwachstumsversuchen auch anderer Gittertypen)

Trotz dieser Isotypie bestehen aber merkwürdigerweise doch auch wesentliche Unterschiede:

Besonders auffällig am KCl unter diesen Bedingungen ist, daß (111) stets deutlich matt ist, (210) nie auftritt und (100) den einzigen glatten Flächenpol bildet.

Sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt, gilt die Gegenüberstellung in Tab. 6 für alle Übersättigungen. Für niedere Übersättigung läßt sich folgendes Schema angeben, aus dem ersichtlich ist, daß bei gleicher Ausgangsform über wesentlich verschiedene Zwischenstadien doch wieder dieselbe Endform entsteht. Diese "Konvergenz" erlaubt den Schluß, daß verschiedene Wachstumsmechanismen zu demselben Endergebnis führen können. Die Kenntnis der Gleichgewichtsform auf Grund thermodynamischer Überlegungen ergibt keine eindeutige Auskunft über die spezielle Wachstumskinetik.



Unter starker Wachstumsanisotropie ist zu verstehen, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen V_{hkl} sehr groß sind. Die Quotienten zwischen den verschiedenen V_{hkl} können beim KCl auf über Hundert ansteigen.

Das matte Aussehen aller "unvollständigen" Flächen (I.N. STRANSKI, 1932), das Fehlen von Vizinalen und die Terrassenbildung auf (100) läßt sich unter dem Begriff "stärkerer Vergröberungsgrad" zusammenfassen. Der Vergröberungsgrad und die Terrassenhöhe liegen nämlich in der gleichen Größenordnung (bei 10 µ).

Bei der Interpretation dieser Unterschiede im Wachstumsverhalten, die wesentlich auffallender sind als zwischen anderen physikalischen Eigenschaften isotyper Substanzen, kommen prinzipiell 3 Möglichkeiten in Betracht:

a) Unterschiede in der Gitterbindung
b) Unterschiede innerhalb der Lösung, d.h. andere Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösung
c) Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen Kristall und Lösung.

In diesem Zusammenhang sind alle Eigenschaften herauszuheben, bei denen sich Kalium und Natrium auffallend unterscheiden. Untersuchungen von W. v. ENGELHARDT & S. HAUSSÜHL (1960) ergaben, daß die Konstanten in der Funktion, die die spezifische freie Grenzflächenenergie mit der Schleiffestigkeit verknüpft, für Na und Li einerseits und für K und Rb andererseits gleich sind. Von einer ähnlichen Verwandtschaft bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalztypus für die Li- und Na-Salze einerseits und für die K- und Rb-Salze andererseits berichtet S. HAUSSÜHL (1957) bezüglich vieler anderer Eigenschaften, z.B. beim elastischen Verhalten und bei den Differenzen der Molpolarisationen.

512) Habitusumkehr bei hoher Übersättigung

Beim KCl trat bei hoher Übersättigung jedesmal die Tendenz zum Oktaeder als Endform auf. Bei den Kugelwachstumsversuchen am NaCl (aus reiner Lösung) dagegen konnte eine solche Habitusumkehr nie gefunden werden. Es besteht nun die Frage, ob dieses Ausbleiben der Habitusumkehr beim NaCl dadurch zu erklären ist, daß die notwendige Übersättigung nie erreicht wurde. Da direkte Übersättigungsangaben bei den früheren Autoren meist fehlen, muß die Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen indirekt erschlossen werden.

1.) A. NEUHAUS (1928) zeigte, daß auch bei stärkster Übersättigung (l.c.Tab.16) V_{100} immer noch weit unter V_{111} liegt, die dort angegebenen Werte betragen V_{100}=118, V_{111}= 336 µ/Tag, also V_{100}: V_{111} 1:3. Absolute

Übersättigungsmessungen wurden von ihm nicht durchgeführt, doch lassen die relativ hohen V_{hkl}-Werte auf eine hohe wirksame Übersättigung schließen. Bei KCl war die Habitusumkehr bereits bei V_{hkl} = 100 - 300 µ/Tag vollzogen. Sollte beim NaCl also eine Habitusumkehr durch Übersättigungssteigerung überhaupt möglich sein, müßte sie bei wesentlich höheren Übersättigungen auftreten.

2.) G. NITSCHMANN & K. SPANGENBERG (1940) konnten bei 0,15 % Restübersättigung einen reinen NaCl-Würfel auswachsen lassen. Bei dieser Übersättigung wäre am KCl-(100) sicher Habitusumkehr eingetreten.

3.) Auch bei H. MORGENSTERN (1939) liegt keine absolute Übersättigungsangabe vor. Die kurzen Wachstumszeiten lassen jedoch auf eine relativ hohe Übersättigung schließen. Trotz gleicher Übersättigungserzeugung (Luftdurchleitungsgeschwindigkeit = 1 Ltr/Std.) zeigte nur KCl, nicht aber NaCl, KBr und KJ die Tendenz zu (111) als Endform.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Übersättigungsgrade bei den zitierten Kugelwachstumsversuchen in derselben Größenordnung liegen wie bei den vorliegenden (im Gegensatz zu R. KERN (1953). Die Habitusumkehr bei hoher Übersättigung ist demnach ein Charakteristikum der KCl-Kugelwachstumsversuche.

52) Deutung der Habitusumkehr bei hoher Übersättigung

521) Die Trachtänderung bei R. KERN

R. KERN (1953) beschreibt eine völlige übersättigungsbedingte Veränderung der Kristalltracht für Ionenkristalle in Lösungsmitteln mit Dipol-Charakter. Im Gegensatz zu den hier berichteten Kugelwachstumsergebnissen fand er für alle Alkalihalogenide des NaCl-Typs in wässeriger Lösung einen Umschlag von (100) nach (111) bei Steigerung der Übersättigung, und zwar ist die kritische Übersättigung für NaCl etwa so groß wie beim KCl. Diese Werte liegen aber um mehr

als 2 Zehnerpotenzen über denen der Kugelwachstumsversuche am KCl. Die unterschiedlichen Ergebnisse brauchen sich nicht zu widersprechen, da unter ganz verschiedenen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde.

So waren bei seinen Versuchen in einer Küvette unter dem Mikroskop die Kristallgrößen um über 2 Zehnerpotenzen kleiner; ferner wurde nicht gerührt, was eine dickere Grenzschicht zur Folge haben dürfte. Außerdem war sein Ausgangskörper möglicherweise ganz anders strukturiert. Es ist zu vermuten, daß bei Keimschauern, die sehr rasch entstehen, die Struktur stärker als üblich gestört ist.

KERN's Trachtbeobachtungen an spontanen Keimen können also nicht mit den vorliegenden Kugelwachstumsversuchen verglichen werden. Bei letzteren wird die gesamte KCl-Oberfläche von (100) begrenzt, sei es durch die Makro-(100) selbst oder sei es durch die Mikro—(100) der Subindividuen. Bei KERN dagegen erscheinen die Oktaeder-Flächen glatt. Deswegen ist auch KERN's Erklärung der Trachtänderung, die auf eine verschiedene flächenspezifische elektrostatische Desolvatationswirkung bei verschiedener Übersättigung zurückgeführt wird, für die vorliegenden Versuche nicht gültig. Die Habitusumkehr ist vielmehr durch verschiedene Wachstumsmechanismen der glatten und der vergröberten Fläche zu interpretieren.

522) Übersättigungsbedingte Wachstumsmechanismen auf Flächen mit verschiedenem Relief, die zur Habitusumkehr beim KCl-Kugelwachstum führen.

Bei niederer Übersättigung - also nahe am Gleichgewicht - vollzieht sich das Wachstum gemäß der Theorie von W. KOSSEL und I.N. STRANSKI (1928). Die glatte (100) enthält im Idealfall keine - auf dem Realkristall nur sehr wenige - anlagerungsbevorzugte Stellen. Bei Übersättigungen $<0{,}05$ % verschiebt sich die Würfelfläche bei Anwesenheit

von (111) als Nachbarfläche nicht. Bei der vergröberten (111) dagegen existiert kein solcher Schwellenwert. Die zahlreichen Subindividuen bieten genügend anlagerungsbevorzugte Stellen, so daß sich (111) bereits bei sehr kleinen Übersättigungen verschiebt und zwar im Sinne STRANSKI's "gleichförmig und wiederholbar wachsend".

Bei Steigerung der Übersättigung über 0,05 % (mittlere Übersättigung) wird ein Schwellenwert erreicht, bei dem auf (100) das Terrassenwachstum einsetzt. Die Verschiebung der (100) wird nun umso stärker, je mehr Terrassen entstehen und je rascher diese die Fläche "überfluten". Die Abhängigkeit der Terrassenentstehung von der Übersättigung und ihrer Ausbreitung vom Relief der Fläche läßt sich zur Erklärung der Habitusumkehr bei hoher Übersättigung heranziehen.

Die Reliefbeobachtungen an klaren (100) und matten (111) beim KCl (s.unter 422) führen zu folgenden Vorstellungen, die auch durch das Fehlen einer übersättigungsbedingten Habitusumkehr beim schwach vergröberten, terrassenfreien NaCl bestätigt werden.

1.) Das Wachstum bei höherer Übersättigung ist als eine polyzentrische Epitaxie auf sich selbst zu verstehen. Es entstehen also mehrere epitaktische Gebilde (Terrassen bzw. Blöcke oder ganz allgemein "Akzessorien") nebeneinander auf der Wachstumsfläche. Ihr Ursprung sei Wachstumszentrum genannt.

2.) Die Anzahl der Wachstumszentren pro Flächen- und Zeiteinheit und somit auch der epitaktischen Gebilde nimmt mit der Übersättigung zu.

3.) Auf einer glatten Fläche (100) breiten sich die Terrassen solange ungehindert aus, bis sie von einer entgegenkommenden Nachbarterrasse aufgehalten werden.

Damit läßt sich auch der Übergang von Terrassenbildungen zu zentrenreichen Blockbildungen bei steigender Übersättigung verstehen. Diese Blöcke haben bei hoher

Übersättigung (0,10 - 0,18 %) auf der Würfelfläche immer noch einen Ausbreitungsbereich von 20 - 200 μ.

4.) Dieser Ausbreitungsbereich steht auf der vergröberten (111) nicht zur Verfügung, da die Subindividuen nur 5 - 10 μ groß sind. "Terrassenüberflutungen" parallel zu (100) sind also auf der vergröberten (111) nicht möglich. Die Terrassenentstehung, die auf den Mikro-(100) der Oktaederfläche genauso denkbar ist wie auf den Makro—(100) selbst, wird also dort infolge des minimalen Ausbreitungsbereiches im Keim erstickt.

Die Oktaederfläche verschiebt sich also nur nach dem bereits bei niederer Übersättigung beschriebenen Wachstumsmechanismus. Sie zeigt einen linearen Anstieg der Verschiebungsgeschwindigkeit mit der Übersättigung, wie es auch bei den maximal gestörten Urotropin - (110) von B. HONIGMANN & H. HEYER (1957) der Fall ist:
Die Anlagerung neuer Bausteine geht ohne Überwindung größerer Energieschwellen vor sich. Deshalb wird die Verschiebungsgeschwindigkeit durch die Zahl der auf die Flächen auftretenden Gitterbausteine bestimmt, was eine lineare Übersättigungsabhängigkeit zur Folge hat.

In Analogie zu den glatten, ungestörten Urotropin—(110) ist der Verlauf der Übersättigungsfunktion von V_{100} beim KCl ebenfalls parabolisch, weil die zweidimensionale Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Wachstum ist.

53) Vergröberungsgrad und Terrassenwachstum

Die würfeligen Subindividuen auf (111) liefern ein deutliches Beispiel für die gleichförmige Vergröberung einer Fläche im STRANSKI'schen Sinne: Nicht zur Gleichgewichtsform gehörende Fläche, also "unvollständige Flächen", sind aus Subindividuen aufgebaut, deren Begrenzung Flächen sind, die zur Gleichgewichtsform gehören ("vollständige Flächen"). Demnach entstehen direkt oder indirekt nur Flächen, die

möglichst dicht besetzt und elektrostatisch neutral sind (O. KNACKE & I.N. STRANSKI, 1952).

Ungeklärt bleibt, warum die Endstufe der Vergröberung bei allen KCl-Kugelwachstumsversuchen bis zur Größenordnung 5-10 μ geht und warum sich dieser Vergröberungsgrad bei allen Übersättigungen erhält. Vermutlich ist der Vergröberungsgrad auf Wechselwirkungen zwischen Kristall und gesättigter Lösung im Grenzflächenbereich zurückzuführen. Es ist denkbar, daß die Größe der Subindividuen in derselben Größenordnung liegt, wie die kritische Korngröße, unterhalb derer die Löslichkeit infolge des zunehmenden Einflusses der Grenzflächenenergie steigt.

Es wäre zu untersuchen, ob sich die Löslichkeits-Korngrößen-Funktion des KCl von der des NaCl in analoger Weise unterscheidet wie der Vergröberungsgrad. Zu kleine Subindividuen wären dann auf die Dauer instabil und würden sich wieder auflösen.
C.W. BUNN & H. EMMETT (1949) sowie L. GRAF (1951) bringen auch die Höhe von S t u f e n ("layers" bzw. "Lamellen") auf der Kristallfläche mit der Grenzflächen-Energie in Zusammenhang.

Nach L. GRAF wirkt die Grenzflächenspannung einer Lamelle ihrer Schubfestigkeit entgegen. Bei zu dünnen Lamellen würde die Grenzflächenspannung überwiegen und deshalb die Lamelle zur Kugel zusammenschrumpfen lassen. Umgekehrt vollzieht sich dann das Wachstum fern vom Phasengleichgewicht durch Tangentialausbreitung einer Lamelle über eine Fläche minimalen Adsorptionspotentials durch seitliche Anlagerung an einen winzigen "Kugelkristall", wie es GRAF nennt. Welche Stadien und Formen bei Bildung eines solchen kugeligen Ausgangskristalls durchlaufen werden, ist ungeklärt.

Bei Anwendung dieser Vorstellung auf das KCl-Terrassenwachstum würde ein solcher "kristalliner Tropfen" sich an - vermutlich durch Gitterstörung oder Fremdstoffe bedingte -

adsorptionsbegünstigte Zentren anlagern und nach Erreichen der stabilen Größe rasch tangential auswachsen.

Eine Beobachtung des "layer growth" von BUNN & EMMETT läßt sich so deuten. Dort ist in Fig. 1 die Ausbreitung einer achteckigen NaCl-layer in Sekunden-Intervallen fotografiert. Auffällig ist, daß die innerste "layer" erst dann sichtbar wird, wenn sie bereits 5-10 μ Durchmesser hat. Die Höhe beträgt 0,2 - 0,4 μ, sie ist also viel geringer als bei den hier beschriebenen KCl-Terrassen. Die innerste layer zeigt zunächst einen kreisförmigen Umriß, der erst im Verlauf der Ausbreitung über die Würfelfläche eine achteckige Begrenzung annimmt (Umriß und Dicke der layer werden deutlicher bei Zusatz von 1% $CaCl_2$). - Wie bei den KCl-Terrassen läßt sich das Zentrum der layer nicht einer symmetrisch bevorzugten Stelle, wie z.B.Flächenmitte oder -kante zuordnen. Dies deutet darauf hin, daß der Realbau auch bei der Keimbildung dieser Erscheinungen einen entscheidenden Einfluß hat.

6) Zusammenfassung

1.) Methode: Es wurden Kugelwachstumsversuche am KCl bei verschiedenen, konstanten Übersättigungen bis zu 0,18 % und konstanter Temperatur (im Wachstumsgefäß ± 0,001°C) durchgeführt. Die Zuchttemperaturen lagen um 45°C. Hierzu war es notwendig, die Apparatur von A. NEUHAUS (1928) weiter zu entwickeln: Thermostaten-Schachtelung, Eintauchen des Wachstumsgefäßes m i t Deckel in das Wasserbad. Die Konstanz der Übersättigung wurde durch Vorgabe einer bestimmten Übersättigung und eine dem Verbrauch entsprechende Nacherzeugung erzielt. Für Versuche, bei denen keine genaue Übersättigungsmessung vorlag, konnte die mittlere wirksame Übersättigung aus der Gewichtszunahme pro Tag in Abhängigkeit von der Übersättigung für die betreffenden Kristallpaare erschlossen werden.

2.) Morphologie: An den KCl-Kristallen sind stets nur die Würfelflächen glatt und durchsichtig. Die Flächen (111) und (110) erscheinen dagegen immer deutlich matt. Das Relief der Flächen wurde makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Die 3 Flächen können als eine ausgezeichnete Realisierung der 3 Flächentypen nach B. HONIGMANN (1958) angesehen werden:

(100) sind G-Flächen, wiederholbar wachsende glatte Flächen;

(111) sind W-Flächen, wiederholbar wachsende vergröberte Flächen;

(110) sind V-Flächen, unregelmäßig vergröbert wachsende Flächen.

Die gleichmässig matten (111) bestehen aus würfeligen Subindividuen von 5 - 10 µ Kantenlänge. (110) erscheinen bereits makroskopisch höckerig und unregelmäßig begrenzt.

3.) Verschiebungsgeschwindigkeit V_{hkl} und Relief:

Auf die grundsätzliche Verschiedenheit der 3 Flächen weist auch die Tatsache hin, daß die V_{hkl} für jede

Fläche eine andere Funktion der Übersättigung ist (s.Abb. 16). Für die Verschiebungsgeschwindigkeit von (100) ist sie näherungsweise parabolisch, für die von (111) linear. Die Verschiebungsgeschwindigkeit von (110) liegt etwa um eine Zehnerpotenz über der von (111). Deswegen verschwinden diese ohnehin schon sehr schmal angelegten Flächen schnell, so daß ihre Abhängigkeit von der Übersättigung nicht genauer ermittelt werden konnte.
Im Gegensatz zur gleichmäßigen Vergröberung von (111) ist das Relief von (100) auffallend von der Übersättigung abhängig. Bei einer Übersättigung von über 0,05 % setzt auf (100) das Wachstum von "Terrassen" ein. Diese sind ca. 10 μ hoch, makroskopisch sichtbar und voneinander bis zu 1 mm entfernt. Ihre tangentiale Ausbreitung vollzieht sich rasch über die ganze Fläche. Die Zahl der Terrassenzentren wächst mit zunehmender Übersättigung. Deshalb geht bei Übersättigung über 0,10 % das weite Terrassenwachstum in eine enge Blockbildung von 20 - 200 μ Kantenlänge über, da sich die Terrassen gegenseitig in ihrer Ausbreitung behindern.

4.) Habitusumkehr bei hoher Übersättigung: Bei Übersättigung $>$0,07 % ist (111) statt (100) die Endform. Dies wird folgendermaßen erklärt: Die bei erhöhter Übersättigung einsetzende Bildung von Terrassenkeimen auf (100)-Flächen ist auch auf den von (100)-Subindividuen begrenzten (111)-Flächen denkbar. Terrassenausbreitung ist aber nur auf glatten (100) und nicht auf vergröberten (111) möglich. Daher findet auf (100) eine verstärkte Auflagerung statt.

Hervorzuheben ist, daß die kritische Übersättigung um über 2 Zehnerpotenzen kleiner ist als bei R. KERN.

5.) Unterschiede zu den NaCl-Kugelwachstumsversuchen:
Das KCl fällt durch seinen stärkeren Vergröberungsgrad und durch seine stärkere Wachstumsanisotropie auf: Nur (100) sind glatt; statt Vizinalen treten makroskopisch sichtbare Terrassen auf; (210) fehlen völlig und die Unterschiede zwischen den flächenspezifischen Verschiebungsgeschwindigkeiten können bis zu 2 Zehnerpotenzen betragen. Es sind also die substanzspezifischen Unterschiede innerhalb der isotypen Kristallreihe der Alkalihalogenide beim Wachstumsverhalten wesentlich größer als bei anderen Eigenschaften.

Die Arbeit wurde unter Herrn Professor Dr.K.Spangenberg begonnen, nach seinem Tode unter Herrn Professor Dr. R. Mosebach weitergeführt und unter Herrn Professor Dr. W.v.Engelhardt abgeschlossen. Meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich für die verständnisvolle Förderung in Dankbarkeit verpflichtet.

Herrn Dozent Dr.S.Haussühl verdanke ich manche wertvolle Anregung.

Ferner danke ich Herrn Feinmechanikermeister Kürner für seine Mithilfe beim Bau der Apparaturen und der Firma Otto Dürr in Stuttgart-Zuffenhausen für die Lieferung eines Thermostatengehäuses.

Literatur

ARTEMIEW, D.N.: Die Kristallisation der Kugeln als eine besondere Methode der kristallographischen Forschung. Z.Krist. 48, 417-433 (1911).

BUNN, C.W. & H. EMMETT: Crystal growth from solution. I.Layer formation on crystal faces. Discuss. Faraday Soc. 5, 119-132 (1949).

v.ENGELHARDT, W.: Persönliche Mitteilung (Seminardiskussion) (1958).

v.ENGELHARDT, W.: Beeinflussung des Kristallwachstums durch grenzflächenaktive Stoffe. Vorträge in Originalfassung des III. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe, Bd.II, Sektion B/1/4 Nr.34, S.202-227 (1960).

v.ENGELHARDT, W. & S. HAUSSÜHL: Schleiffestigkeit und spezifische freie Grenzflächenenergie der Alkali-Kolloid-Z. 173, 20-35 (1960).

GRAF, L.: Das Lamellenwachstum der Kristalle. Z. Metallkunde 42, 336-340 und 401-409 (1951).

HARTMAN, P. & G. PERDOK: On the Relations between Structure and Morphology of Crystals. Acta Crystallogr. 8, 49-52, 521-529 (1955).

HAUSSÜHL, S.: Die elastischen Eigenschaften der Alkalihalogenide des Steinsalz-Typus. Diss. Tübingen (1956).

HAUSSÜHL, S.: Das dielektrische Verhalten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus. Z. Naturforschung, 12a, 445-447 (1957).

HAUSSÜHL, S.: Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typus. Z. Krist. 110, 67-84 (1958).

HINRICHSEN, H.P.: Randwinkel von reinen Flüssigkeiten und Lösungen an Spaltflächen von Alkalihalogenidkristallen. Diss. Tübingen (1961).

HONIGMANN, B.: Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen Darmstadt: Steinkopff (1958).

HONIGMANN, B. & H. HEYER: Über die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Messungen an Hexamethylentetramin-Kristallen. Z. Elektrochem. 61, 74-79 (1957).

KERN, R.: Etude du faciès de quelques cristaux ioniques à structure simple. Bull.Soc.franç.Mineral. Cristallogr. 76, 325-364 (1953).

KNACKE, O. & I.N. STRANSKI: Die Theorie des Kristallwachstums. Ergebn.exakt.Naturwiss. 26, 383-427 (1952).

KOSSEL, W.: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Leipziger Vorträge, hrg.v.Falkenhagen (1928).

LEIBSSLE, H.: Die piezooptischen Eigenschaften einiger Alkalihalogenide des Steinsalz-Typus. Diss. Tübingen (1958).

MORGENSTERN, H.: Wachstumsbeobachtungen an Alkalihalogenidkristallen. Z.Krist.100, 221-227 (1939).

NACKEN, R.: Beobachtungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten reinen Schmelzen. Zentralbl.Min., Geol. u. Pal. 191-203 (1917).

NEUHAUS, A.: Messungen von geometr.Verschiebungsgeschwindigkeiten am NaCl und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. Z.Krist. 68, 15-77 (1928).

NITSCHMANN, G. & K. SPANGENBERG: Zur Persistenz der Feinausbildung von NaCl-Wachstumskörpern. Z.Krist. 102, 285-344 (1940).

NITSCHMANN, H.: Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalzkugeln. Diss. Breslau (1938).

SPANGENBERG, K.: Zur Kinetik des Wachstums- und Auflösungsvorgangs von einfachen Ionengittern in wässeriger Lösung. Z.Krist. 59, 383-405 (1923/24).

SPANGENBERG, K.: Wachstum und Auflösen der Kristalle. Handwörterbuch Naturwiss., Bd.10, 362-401, Jena (1934).

SPANGENBERG, K. & S. HAUSSÜHL: Die elastischen Konstanten der Alkalihalogenide vom Steinsalz-Typus. Z.Krist. 109, 422-437 (1957).

SPEIDEL, R.: Das Wachstum von NaCl-Kugeln in reiner NaCl-Lösung und unter Einfluß von Lösungsgenossen. Neues Jahrb.Miner., Mh.Bd.95, 81-93 (1961).

STRANSKI, I.N.: Zur Theorie des Kristallwachstums. Z.physik.Chem. (A) 136, 259-278, (1928).

STRANSKI, I.N.: Wachstum und Auflösen der Kristalle vom NaCl-Typus. Z.physik.Chem. (B) 17, 127-154, (1932).

L e b e n s l a u f

Am 28. November 1929 wurde ich in Calw im Schwarzwald als 2. Sohn des Wilhelm Schüz und seiner Ehefrau Lydia, geb. Dürr geboren. 1932 wurde mein Vater als Landgerichtsrat nach Rottweil am Neckar versetzt, wo er kurz vor Kriegsausbruch starb. Ab 1936 besuchte ich die Grundschule, ab 1940 die Oberschule in Rottweil. Nach Kriegsende wechselte ich in das neu eingerichtete humanistische Gymnasium über und legte dort 1949 die Reifeprüfung ab.

Anschließend studierte ich an den Universitäten Tübingen, Innsbruck, Göttingen und München. Ich befaßte mich neben der Mineralogie vor allem mit Physik, physikalischer Chemie, Chemie, Geologie und Paläontologie. Als Werkstudent lernte ich verschiedene Betriebe der metallverarbeitenden und der chemischen Industrie kennen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

in Mineralogie: Correns, v. Engelhardt, Fischer, Jasmund, Ladurner, Menzer, Mosebach, Nacken, Preuß, Sander, Spangenberg und Zemann;

in Physik: Kneser, Kossel, March, Menzel, Möllenstedt, Rollwagen und v. Weizsäcker;

in Chemie und physikal. Chemie: Kortüm, Rüdorff, Schwab und Wittig;

in Geologie u. Paläontologie: Dehm, Eisenack, Hölder, Quenstedt, Schindewolf, Schönenberg, Seibold und Wagner.